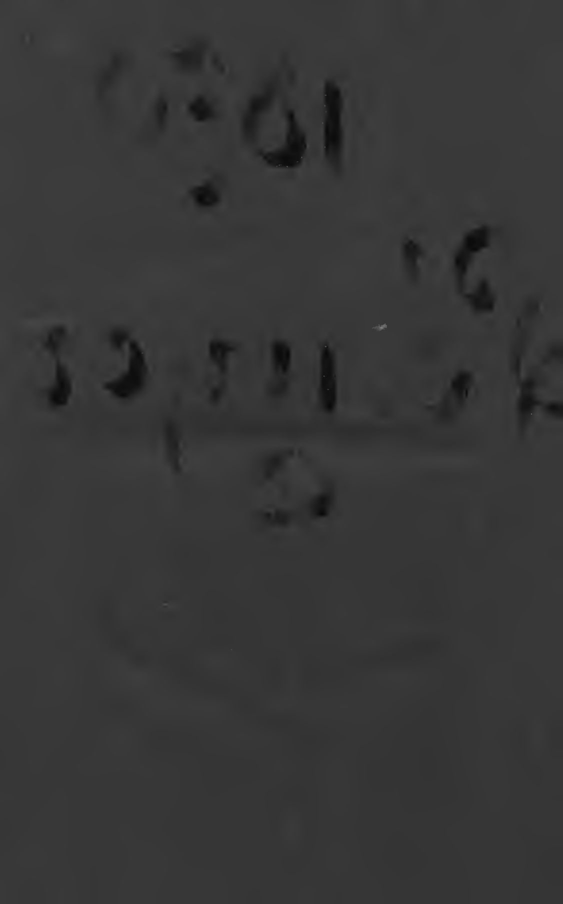

1870
L'écuyer



ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

HISTOIRE CHIMIQUE

DES CIRES

THÈSE

Présentée et soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Paris

Pour obtenir le diplôme de Pharmacien de 2e classe

Par Paul LÉCUYER

NÉ A PARIS.





PARIS
IMPRIMERIE DE A. PILLET FILS AINÉ
5, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS, 5

1870

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur.
Berthelot, professeur titulaire.
Chevallier, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE,

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. BUSSY	Chimie inorganique.
BERTHELOT	Chimie organique.
LECANU	Pharmacie chimique.
CHEVALLIER	Pharmacie galénique.
CHATIN	Botanique.
A. MILNE-EDWARDS	Zoologie.
BOUIS	Toxicologie.
BUIGNET	Physique.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Wurtz.
Gavarret.

AGRÉGÉS.

MM. Baudrimont.
L. Soubeiran.
Riche

MM. Bourgoin.
Jungfleisch.
Le Roux.
Marchand.

Nota. — *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A LA MÉMOIRE

DE MON PÈRE

A MON EXCELLENTE MÈRE

Faible témoignage de reconnaissance et de vive affection.

A MES COUSINS CASIMIR ET FERDINAND LÉCUYER

A MES PARENTS

A M. G. PLANCHON

Docteur ès-science;
Professeur de matière médicale à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

A M. BOURGOIN

Docteur ès-science, agrégé à l'École supérieure de pharmacie de Paris;
Pharmacien en chef de l'hôpital des Enfants.

A MM. DACHÉ, GUILLARD ET TERRAL

Pharmaciens.

A TOUS MES AMIS

PRÉPARATIONS

CHIMIQUES.

I. Acide nitrique.

Nitrate de potasse..........	1000 gr.
Acide sulfurique à 1,84......	1000

—

II. Alun calciné.

Alun de potasse............	300 gr.

—

III. Arsénite de potasse.

Carbonate de potasse........	5 gr.
Acide arsénieux............	5
Alcoolat de mélisse c°........	15
Eau distillée..............	500

—

IV. Tartrate de fer et de potasse.

Bitartrate de potasse pulvér..	100 gr.
Péroxyde de fer hydraté.....	Q. S.

—

V. Ether acétique.

Alcool à 90°...............	1500 gr.
Acide acétique à 1,063.......	1000
Acide sulfurique à 1,84......	300

PHARMACEUTIQUES.

I. Sirop de capillaire.

Capillaire du Canada........	100 gr.
Sucre blanc......	1500

—

II. Extrait de genièvre.

Baies de genièvre..........	1000 gr.

—

III. Tablettes de cachou.

Cachou pulvérisé............	100 gr.
Sucre blanc pulvérisé........	400
Mucilage de gomme adragante..................	45

—

IV. Eau distillée de mélilot.

Fleurs sèches de mélilot......	500 gr.

—

V. Pommade citrine.

Axonge....................	400 gr
Huile d'olives...............	400
Mercure....................	40
Acide nitrique à 1,42........	80

HISTOIRE CHIMIQUE

DES CIRES



Les travaux de M. Chevreul sur les corps gras, la découverte des acides particuliers qui entrent dans leur composition, ont depuis longtemps fixé l'attention des chimistes sur toutes les substances produites par des sécrétions végétales ou animales, qui se rattachent plus ou moins particulièrement aux groupes déjà si considérables des huiles et des graisses.

C'est à ce titre que nous croyons pouvoir étudier l'une des séries particulières de cette grande famille; en effet, les différentes espèces de cires et les divers produits que l'on en peut tirer ont depuis longtemps déjà été étudiés et classés par Brodie, Berzelius et Gerhardt, à côté des graisses susceptibles de saponification par l'action directe des alcalis.

Nous n'avons certainement pas l'intention d'étudier tous les produits qui dérivent des cires, cette étude nous entraînerait beaucoup trop loin; notre but est tout simplement de donner ici une monographie spéciale à chaque cire, nous

occupant d'abord de son mode de production, de sa préparation et des procédés employés pour l'obtenir à l'état pur; puis étudiant alors sa véritable constitution chimique, de donner quelques renseignements sur les principes que l'on en retire et sur le rôle chimique qu'ils peuvent remplir; en dernier lieu, nous donnerons quelques indications sur la falsification de ces substances.

Le corps que nous prendrons pour type de cette étude, et qui nous était naturellement indiqué par son importance commerciale, est la cire d'abeilles. Cette cire a été soumise à de nombreuses recherches, aussi nous étendrons-nous un peu plus longuement sur son histoire.

CHAPITRE I.

Cire d'Abeilles.

1° MODE DE PRODUCTION.

L'Abeille (insecte de la famille des hyménoptères) est munie d'une trompe au moyen de laquelle elle puise dans le calice des fleurs les sucs qui y sont déposés, et qui sont, soit employés de suite à sa nourriture propre, soit mis en réserve sous forme de miel. La cire est la seule excrétion des abeil-

les; elle se forme en rubans autour des anneaux de leur ventre.

Réaumur admettait que l'abeille ne faisait que récolter la cire brute et la purifier par l'élaboration de ses organes digestifs. Conduits aussi à penser que l'origine des graisses animales devait se trouver dans le règne végétal, et qu'elles étaient fournies par les parties grasses des végétaux, MM. Dumas et Milne-Edwards se sont livrés, vers 1846, à une série d'expériences qui ont démontré que cette théorie ne devait pas être prise d'une manière trop absolue. Des abeilles nourries avec du sucre ont constamment produit de la cire. La production de cette substance a prouvé que les organes des animaux pouvaient produire les corps gras et ne se bornaient pas à les accumuler.

L'insecte réunit et travaille la cire avec ses pattes; il en construit les gâteaux qui lui servent à emmagasiner le miel pour la saison d'hiver, et à fournir un asile aux œufs pondus par la reine, qui y accomplissent toutes leurs métamorphoses avant d'en sortir abeilles.

Il faut remarquer que la quantité de miel produite par les abeilles est bien supérieure à celle qui est strictement nécessaire à leur entretien pendant la mauvaise saison. Une partie de leur récolte en miel doit cependant leur être conservée. Quant à la cire, il est inutile d'en laisser, et le travail des ouvrières a bientôt regarni la ruche. La cire a, du reste, plus de valeur que le miel.

2° PROPRIÉTÉS DE LA CIRE BRUTE. — PURIFICATION.

Après avoir retiré les gâteaux des ruches, on les coupe par tranches horizontales que l'on place sur des claies d'osier

pour laisser couler le miel que les alvéoles renferment; le miel que l'on obtient ainsi porte le nom de miel vierge. On met les fragments de gâteaux égouttés dans des sacs en toile et on les soumet à l'action de la presse; on obtient encore ainsi du miel de seconde qualité. On fond ensuite les résidus restés dans les sacs dans des chaudières, avec de l'eau, pour éviter de les brûler, puis on laisse refroidir lentement afin de permettre à l'eau et aux impuretés de se séparer. Quand la cire est solidifiée, on la retire des vases et l'on enlève avec un couteau la partie inférieure du pain de cire, qui est fort impure, et porte le nom de *pied de cire*. La cire brute ainsi obtenue est jaune, et possède une odeur de miel, variable suivant la nature des plantes qui ont servi à l'alimentation des abeilles.

Avant de procéder au blanchiment de la cire, on la purifie en la fondant dans des chaudières en cuivre à double fond, chauffées au bain-marie; on la laisse déposer quelque temps pour faciliter le dépôt des impuretés, et on la fait écouler par une ouverture latérale située un peu au-dessus du fond de la chaudière. De là elle se rend dans un deuxième réservoir, où on la laisse déposer de nouveau, puis on la décante une seconde fois et on la reçoit dans un vase prismatique percé à la partie inférieure d'une ou plusieurs ouvertures, par lesquelles la cire s'échappe et vient tomber sur un fort cylindre en bois, dont l'axe est parallèle à celui du vase et qui est en partie plongé dans l'eau; quand la cire est parvenue à sa surface, on le tourne lentement.

Par ce moyen, la cire s'étale en rubans, se solidifie par l'abaissement de température causé par l'eau qui, en la mouillant, empêche les nouvelles couches de cire d'adhérer avec les premières, et on obtient ainsi des rubans très-minces. On renouvelle constamment l'eau de la bâche où plonge

le cylindre, en y faisant arriver au fond de l'eau froide par un tube plongeur, et en laissant écouler l'eau chaude par un déversoir placé à la partie supérieure.

La cire ainsi rubannée est placée sur des châssis en toile, puis exposée à l'action alternative de la rosée et des rayons solaires. La matière colorante se détruit peu à peu, mais il est presque impossible d'opérer le blanchiment en une seule fois, à cause de l'épaisseur des rubans de cire; on refond alors celle-ci pour la rubanner de nouveau et la soumettre à un second blanchiment.

Il faut avoir soin de ne retirer la cire de dessus les châssis que lorsque le temps est très-sec, parce que, par un temps humide, elle conserve une teinte grisâtre et éprouve un déchet considérable.

Enfin on refond la cire une dernière fois et on la coule en petits pains circulaires, livrés au commerce sous le nom de *cire vierge.*

On a essayé, mais sans succès, de blanchir la cire au moyen du chlore et des chlorures décolorants; elle devient alors cassante et peu propre à la combustion. Il se forme probablement, dans ce cas, des produits chlorés solides qui, restant mêlés à la cire, donnent par la combustion de l'acide chlorhydrique.

M. Solly a aussi proposé de décolorer la cire en l'agitant, pendant qu'elle est en fusion, avec une petite quantité d'acide sulfurique étendu de deux parties d'eau et quelques fragments de nitrate de soude, qui développent assez d'acide nitrique pour détruire la matière colorante de la cire.

On a remarqué que l'oxygène pur est très-efficace dans le blanchiment de la cire.

Enfin M. Smith a proposé, pour décolorer la cire, l'emploi du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique. Il fait

un mélange des trois substances, puis fait passer à travers un courant de vapeur d'eau; la cire fond et sa matière colorante se brûle au contact de l'oxygène dégagé par l'acide chromique. Le produit pur se rassemble à la surface du liquide, d'où l'on peut le retirer.

La cire jaune sert, soit combinée à la potasse, soit directement, à frotter les appartements.

On prépare, en pharmacie, par la distillation de la cire jaune, une huile empyreumatique appelée *huile de cire, oleum ceræ*. A cet effet, on mêle la cire fondue avec son poids de chaux caustique, et on forme avec ce mélange des petites boules que l'on soumet à la distillation dans une cornue en fer. La chaux attaque la cire : il se produit de l'acide carbonique qui s'unit à la chaux; il passe d'abord une huile légère volatile, puis une matière butyreuse qui contient de la céraïne et les acides gras de la cire. Ceux-ci s'altèrent de plus en plus par des rectifications répétées, et il reste à la fin une huile mobile, limpide, d'où l'on peut cependant extraire des acides gras, soit par le refroidissement, soit par l'ébullition avec le carbonate alcalin. Cette huile a une odeur forte, pas trop désagréable, et peut être conservée longtemps intacte. Elle est très-peu soluble dans l'alcool hydraté, et peut être mêlée en toutes proportions avec l'alcool anhydre; mais elle se trouble dans ce cas et dépose un mélange de paraffine et d'un acide gras solide, que l'on peut séparer par l'ébullition avec le carbonate alcalin. On a trouvé que cet acide, précipité par l'acide chlorhydrique, ressemble à l'acide margarique, et que, fondu, il se solidifie à 58 degrés. C'est probablement une portion non détruite des acides propres de la cire.

Nous reviendrons plus loin sur ces produits de distillation.

3° PROPRIÉTÉS DE LA CIRE PURE. — USAGES

La cire d'abeilles est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, les graisses, les huiles et les essences. Elle fond entre 62 et 63 degrés. Sa densité est de 0,975. Par la combustion, elle ne laisse aucun résidu.

Lorsqu'elle est parfaitement pure et complétement décolorée, elle est presque diaphane sous une petite épaisseur; elle est inodore, dure et cassante à zéro, malléable à 30° et fusible à 65°; elle bout sans se décomposer et se dissout aussi très-bien dans les huiles fixes et essentielles. Sa densité est alors de 0,960. Sa cassure est grenue; elle s'attache fortement aux doigts lorsqu'on la pétrit; enfin elle brûle avec une flamme blanche et très-éclairante.

M. Boullay a remarqué que l'alcool froid ne dissout que de très-petites quantités de cire; à chaud, il en dissout 4,86 pour cent. Après le refroidissement, la liqueur devient opaque et se prend en masse d'apparence solide qui perd de sa consistance par l'agitation. On sépare ensuite la cire interposée et on peut filtrer la solution; 4 parties d'éther ne dissolvent que 1 partie de cire.

La cire peut être saponifiée par l'action des alcalis.

Du savon de cire blanche parfaitement pur, ainsi préparé, reste sec et pulvérulent, d'après les observations du même auteur; le savon présente alors une couleur citrine; il est peu soluble dans l'eau et l'alcool. La solution aqueuse ressemble à une émulsion et elle prend l'aspect d'une crème opaque très-blanche, lorsqu'on la concentre; la solution alcoolique, traitée de la même manière, acquiert l'aspect et

l'opacité de la graisse. Les acides agissent de diverses manières sur la cire. M. Jullia a, en effet, observé les faits suivants : un mélange de 32 parties d'acide sulfurique, de 3 parties d'eau et de 32 parties de cire jaune, porté à l'ébullition sur un bain de sable, blanchit complétement; mais, si l'on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique à 66°, le mélange noircit, l'acide sulfurique est désoxygéné et il se forme de l'acide sulfureux.

L'acide azotique hydraté donne à la cire jaune une teinte grisâtre qui devient presque blanche, à la température d'ébullition; le même acide concentré blanchit la cire sous l'influence d'une très-faible élévation de température, mais si l'on continue à chauffer, l'acide azotique se décompose, oxyde le carbone de la cire, il se dégage des vapeurs d'acide hypoazotique et de l'acide carbonique, en même temps que la cire devient noire.

Gerhardt et Roxalds ont observé que lorsqu'on fait bouillir de la cire avec l'acide azotique, il se forme des acides pimélique, adipique, succinique, etc., comme lorsqu'on oxyde l'acide stéarique par la même méthode. L'acide chlorhydrique n'agit pas sensiblement sur la cire; il lui communique cependant, après trois quarts d'heure d'ébullition, une teinte légèrement grisâtre; pur, il blanchit la cire, en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Les acides oxalique, tartrique et citrique, n'exercent aucune action sur la cire.

Le nitrate acide de mercure décolore la cire; la matière colorante se précipite sous forme de flocons jaunes, et si on verse doucement toute la substance dans l'eau, on obtient de la cire presque décolorée.

Lorsqu'on soumet la cire à la distillation sèche, il passe une petite quantité d'eau acide qui renferme, suivant M. Po-

leck, de l'acide acétique et de l'acide propionique. Il distille ensuite une substance d'apparence grasse qui prend, par le refroidissement, la consistance butyreuse, et que M. Ettling a trouvée composée d'un hydrocarbure solide, la paraffine, et d'un mélange d'acides gras solides, les acides palmitique et margarique.

Enfin il passe des produits huileux à points d'ébullition très-variables. Ces produits présentent la même composition que l'éthylène, dont ils sont probablement des polymères.

M. Frommherz vit aussi cristalliser, sous forme de lames nacrées, une substance qu'il reconnut être de l'acide stéarique.

Il se dégage du gaz carbonique et du gaz oléfiant pendant toute la durée de l'ébullition. La quantité de charbon qui reste dans la cornue après l'opération est très-faible. On n'observe, dans cette distillation, ni la production de l'acroléine, ni celle de l'acide sébacique. Ce caractère permet de découvrir dans la cire les moindres proportions de suif ou de tout autre graisse, les corps gras fournissant ces derniers produits dans les mêmes conditions.

Nous ajouterons cependant que Frommherz a remarqué que si l'on élève la température, il peut se produire une petite quantité d'acide sébacique ; ce caractère perdrait donc un peu de son importance.

On doit à M. Dujardin une étude microscopique de la cire sur laquelle nous nous arrêterons un instant. La cire blanche, vue en fragments ou en minces copeaux sous le microscope, lorsqu'elle a été préalablement fondue sur le verre qui sert de porte-objet, présente une structure cristalline ; cette structure devient de plus en plus manifeste si on l'observe dans la lumière polarisée et si on lui superpose une de ces lames minces de gypse que M. Biot appelle lames sensibles.

Quand la cire est dissoute dans l'essence de térébenthine et enfermée dans des plaques de verre, il se forme de petits disques radiés et lamelleux qui, dans la lumière polarisée, sont brillants et traversés par une croix noire correspondant au plan de polarisation. La cire conserve encore ces caractères et cristallise après avoir été dissoute dans les huiles grasses ou volatiles et dans les résines. Cela suffirait donc pour la distinguer de toute substance résineuse qui, lors même qu'elle présenterait des cristaux après la fusion à une douce chaleur, comme cela a lieu pour l'émeri, le tacamahaca perdrait toute action sur la lumière polarisée, après avoir été chauffée un peu fortement.

La cire en copeaux minces, qui paraît amorphe, agit néanmoins sur la lumière polarisée, et si on la met en solution dans l'essence de térébenthine ou le naphte, qui la dissolvent lentement, on ne tarde pas à voir apparaître de nouveau sa structure cristalline.

Les lamelles de cire que porte l'abeille sous les bords écailleux des segments de son abdomen, où elles sont sécrétées, sont, au contraire, sans action sur la lumière polarisée jusqu'à ce qu'on les ait fait fondre ou dissoudre ; mais, si ces lamelles ont été plissées en s'appliquant sur le porte-objet, chacun des plis dépolarise la lumière fortement, pourvu qu'il soit incliné sous la direction du plan de polarisation. Cela suffit pour montrer que la lamelle est formée de fibres perpendiculaires, qui se montrent couchées et plus obliques le long de chaque pli ; mais ce fait de la structure fibreuse est démontré encore plus complétement par l'expérience suivante : on fait avec la pointe d'une aiguille, sur cette lamelle, de petites dépressions qui, dans la lumière polarisée, paraissent entourées par un anneau lumineux que traverse une croix noire.

En étudiant à l'aide de ce procédé diverses substances, particulièrement le vêtement épais et concret du *dorsthesia*, le duvet blanc et flottant du *puceron lanigère* et celui du *kermes* ou *gallinsecte* de la vigne, M. Dujardin a montré que ces différents tissus étaient formés de cire. C'est encore la cire qui revêt l'aleyrode de l'éclaire (*A. chelidonii*). La cire, en bien moindres proportions, forme aussi sur les élytres de certaines *cicadelles* (*Iassus prasinus*), sur celles du *noctonète*, un enduit imperméable qui ne se laisse pas mouiller par l'eau et protége l'animal; de même la face ventrale du *gerris lucustris* présente un enduit cireux; enfin les libellules mâles, dont l'abdomen est bleuâtre (*libellula depressa et cœrulescens*), doivent aussi cet aspect à une épaisse couche de cire pulvérulente. Ainsi la sécrétion n'est pas particulière à quelques classes d'insectes; elle est aussi fréquente chez les insectes que la production de la cire chez les végétaux, comme nous le montrerons plus loin.

Les emplois de la cire sont nombreux. On en consomme un certaine quantité pour la fabrication des bougies; la cire a sur le suif l'avantage de moins couler, de ne pas pénétrer les étoffes sur lesquelles elle tombe, et de ne point répandre d'odeur désagréable. Toutefois cette consommation a beaucoup diminué depuis l'invention des bougies stéariques et depuis qu'on fabrique des bougies transparentes avec de la paraffine. Les modeleurs s'en servent pour façonner des objets d'art. Les pharmaciens l'utilisent pour la fabrication des emplâtres, des onguents et des sondes, et enfin pour la préparation du cérat et du coldcream. C'est aussi avec la cire qu'on prépare les pièces d'anatomie artificielles. L'encaustique dont on enduit les carreaux des appartements est un mélange de cire jaune, de savon blanc et de cendres gravelées (carbonate de potasse).

On fait encore usage de la cire dans la préparation d'une variété de peinture à la fresque. Sur un mur que l'on a préalablement crépi, on étend un mélange de cire et de résine copal, délayé dans de l'essence de térébenthine, et on peint sur cette surface. Les tons des peintures ainsi obtenues sont d'un bel effet, mais il est important de ne pas trop remanier les couleurs, sans cela on est exposé à avoir des parties mates et brillantes. Cette peinture, qui paraît avoir été employée par les anciens, a été complétement abandonnée au moyen âge ; reprise au XVIIIe siècle, les procédés en ont été décrits par le comte de Caylus ; depuis on l'a remise en usage ; c'est ainsi que les peintures de Flandrin, à Saint-Germain-des-Prés, à Saint-Sulpice et à Saint-Vincent-de-Paul, ont été faites.

4° VARIÉTÉS DE CIRE D'ABEILLES.

On trouve dans le commerce un certain nombre de cires d'abeilles de provenances diverses et dont les qualités varient suivant la manière dont elles sont produites. Nous citerons ici les plus importantes :

Cires de France.

1° *Cire de Bretagne.* — Cette cire est principalement butinée sur les fleurs du sarrasin ; on la livre dans le commerce en pains de 3 à 30 kilos. Elle est d'une couleur jaune foncé ; son odeur est celle du miel commun. Elle est surtout recherchée à cause de la facilité avec laquelle on la raffine.

2° *Cire des Landes.* — Cette cire qui, par son importance,

mérite d'être classée immédiatement après la cire de Bretagne, a une couleur d'un jaune blond et une odeur agréable.

3° *Cire du Gâtinais.* — Elle diffère particulièrement de la cire de Bretagne par son odeur; ce qui la distingue encore de cette variété, c'est qu'il est presque impossible de lui ôter sa couleur.

4° *Cire de Bourgogne.* — Cette cire se rencontre dans le commerce sous forme de pains, tantôt de 5 à 20 kilos, tantôt de 50 à 60 kilos; elle a une belle couleur jaune; son odeur est presque nulle; elle est assez dure et généralement elle n'est pas raffinée.

5° *Cire de Normandie.* — On la rencontre dans le commerce sous forme de pains circulaires et de poids variable; par ses propriétés, elle se rapproche de la cire de Bretagne, cependant elle fournit une cire moins blanche lorsqu'on la soumet à la préparation du blanchîment.

Cires de provenance étrangère.

1° *Cire d'Italie.* — L'Italie fournit une très-grande quantité de cire; la plus estimée est celle de Venise. Outre ses produits naturels, elle reçoit par exportation de la cire de première qualité d'un certain nombre de pays : l'Australie, la Valachie, la Moldavie, la Hongrie, la Transylvanie et l'Afrique sont les principales contrées qui fournissent habituellement ses marchés.

2° *Cire de Russie.* — Envoyée en pains de 15 à 50 kilos, elle est d'un jaune pâle, assez pure, mais se blanchit diffici-

lement; seule, la cire de l'Ukraine supporte avantageusement ce traitement.

3° *Cire des Etats-Unis.* — Se rencontre sous forme de pains de couleur jaune tendre ou jaune foncé; elle présente assez fréquemment une odeur de vanille ou de girofle assez prononcée; comme la précédente elle se blanchit assez mal.

4° *Cire des Antilles.* — Inférieure à la précédente; sa couleur est jaune, grise ou brune; son odeur est agréable.

5° *Cire du Sénégal.* — Cette espèce est très-commune et ne peut pas se blanchir; elle a une couleur brune et quelque fois noire ou presque noire.

6° *Cire d'Abyssinie.* — Espèce de qualité moyenne; elle nous vient de Gondar, localité qui fournit du miel en abondance.

7° *Cire de l'Archipel.* — Variété peu importante.

8° *Cire de Chine.* — La cire d'abeilles de Chine, qu'il ne faut pas confondre avec une variété de cire dont nous parlerons plus loin, a une couleur jaune vif intérieurement et brune extérieurement; la pâte en est fine et a une odeur de miel très-agréable; elle se blanchit très-facilement. Les localités qui produisent les variétés les plus estimées sont : Canton, Chensi et Kwang-Ton.

5° COMPOSITION CHIMIQUE DE LA CIRE.

Nous arrivons à une des parties les plus importantes de ce travail; nous voulons parler de la composition chimique de

la cire, et de l'étude de ses principes élémentaires et constitutifs.

La cire peut être étudiée à deux points de vue différents; on peut, en effet, se demander, comme l'ont fait les premiers chimistes qui l'ont étudiée, quelle est la proportion de carbone, d'hydrogène et d'oxygène qu'elle renferme, ou bien, isolant les différents principes qui la composent, chercher les propriétés particulières de chaque corps que l'on en peut tirer.

En nous rapportant à la première manière de voir, nous donnerons un certain nombre d'analyses faites par Th. de Saussure, par Gay-Lussac et plus récemment par Lewy; on verra que les résultats obtenus diffèrent fort peu les uns des autres :

	Analyse de Th. de Saussure.	Analyse de Gay-Lussac et Thénard.	Analyse de Lewy.	
			Cire blanche.	Cire jaune.
Carbone	81,607	81,79	79,27	89,486
Hydrogène	13,859	12,67	13,32	13,36
Oxygène	4,534	5,54	7,51	6,14

Les chiffres que nous venons d'indiquer sont en désaccord complet avec ceux qui avaient été primitivement obtenus par Hess, Marchand et Van der Vlict, chiffres que nous n'avons pas cru devoir rapporter dans le tableau précédent.

Nous ne nous arrêterons donc pas davantage à l'hypothése qui fait de la cire l'oxyde d'un radical organique, hypothèse rejetée d'ailleurs par Berzelius; nous laisserons aussi de côté l'opinion de Liebig, qui, ne pouvant admettre la sécrétion d'un principe comme la graisse (1), rejetait l'ana-

(1) M. Liebig ne pouvait concevoir qu'un animal essentiellement herbivore pût transformer dans son économie un corps de nature végétale, pour en faire un principe gras analogue à ceux qui se trouvent dans les tissus d'origine animale; c'était là une vieille idée

logie qu'il y a entre la cire et les corps gras, et nous arriverons au côté sérieux de la question : quels sont les principes constitutifs de la cire?

Les premières opinions qui furent émises à ce sujet sont résumées dans le traité de chimie de Berzelius; on admettait que la cire était formée de deux, même de trois principes : la cérine ou cérate de céraïne, la kérine ou myricine de John et la céroléine de Lewy.

Pour obtenir ces corps, on fait bouillir la cire avec 10 ou 12 fois son poids d'alcool de 0,833 de poids spécifique; la cérine se dissout, et se dépose par le refroidissement de la solution filtrée bouillante, sous forme de flocons blancs ou jaunes, selon que la cire employée était blanche ou jaune. On décante l'alcool refroidi, on exprime la cérine, on fait de nouveau bouillir l'alcool et la cire, et on continue jusqu'à ce que la cérine se soit déposée après le refroidissement d'un nouveau décoctum.

La cérine ainsi obtenue est encore mêlée d'une partie de la matière peu soluble dans l'alcool et qu'on enlève par l'éther à 18° et 20°, qui dissout la cérine et laisse la partie peu soluble dans l'alcool. Après l'évaporation de l'éther la cérine reste.

Si maintenant on saponifie la cérine par une solution concentrée de potasse, on obtient deux principes, l'un qui surnage et qui n'est pas saponifiable, c'est la céraïne, qui joue le rôle d'alcool, l'autre qui est uni à la potasse et dont

qui devait être détruite par les travaux de MM. Milne-Edwards et Dumas. — Il en est du reste de cette opinion comme de celle qui consistait à ne pas admettre la production artificielle des principes organiques dans le laboratoire du chimiste. — Les travaux de M. Berthelot sur la synthèse organique ont montré d'une manière éclatante combien sont fausses toutes ces idées arriérées dont on ne saurait trop faire justice.

les propriétés sont analogues à celles de l'acide margarique, c'est un nouvel acide, appelé par Berzelius *acide céraïque.*

Le résidu du traitement de la cire par l'alcool est la kérine, corps gras dont l'acide (acide kérique) n'est pas encore déterminé.

Enfin, la céroléine ou kéroléine est, d'après Lewy, le produit déposé par la solution froide d'alcool. D'après Berzelius, ce serait un corps gras analogue aux précédents. En résumé, pour Berzelius, la cire est formée par l'union de trois éthers composés, dont la base alcoolique est la même et les acides différents : l'un soluble dans l'éther, l'acide est l'acide cérique; l'autre soluble dans l'alcool, l'acide est l'acide kérique ; enfin, le troisième est insoluble dans l'eau, son acide est l'acide kéroléique.

Actuellement, la question a été beaucoup simplifiée ; on admet simplement, et cela résulte des belles recherches de Brodie, que la cire est formée de deux principes immédiats simplement mélangés, qui diffèrent par leur solubilité dans l'alcool. L'un, soluble dans l'alcool bouillant, constitue l'acide cérotique que nous avons appelé plus haut cérine. L'autre, peu soluble dans ce liquide, est la myricine ou palmitate de myricile. La cire renferme en outre des quantités très-faibles de corps étrangers qui lui communiquent sa couleur, son odeur aromatique et son onctuosité. Enfin, Gerhardt a élevé des doutes sur la nature définie de la céroléine de M. Lewy.

Les proportions de myricine et d'acide cérotique que l'on trouve dans la cire des abeilles varient considérablement. Suivant John, Buccholz et Brandes, la cérine y entrerait pour les neuf dixièmes, tandis qu'elle n'y entrerait que pour les sept dixièmes suivant MM. Boudet et Boissenot. Une cire examinée par Hess renfermait 0,9 de myricine,

La cire de Ceylan est entièrement exempte d'acide cérotique, d'après Brodie, et le même chimiste a trouvé 22 pour cent de cet acide dans la cire du comté de Surrey, en Angleterre.

La composition de la cire ainsi élucidée, il est clair que si on vient à la traiter par un alcali, une partie se saponifiera en donnant du palmitate de potasse, et du cérotate de potasse se formera par l'action directe de l'acide cérotique sur l'alcali. C'est en effet ce qui a été observé plus haut.

Nous n'abandonnerons pas, en dernier lieu, l'étude chimique de la cire d'abeilles, sans nous préoccuper des deux substances qui la constituent et sans esquisser en partie leur histoire.

Acide cérotique.

L'acide cérotique $C^{54}H^{54}O^{4}$ est classé dans le groupe des homologues de l'acide acétique, de l'acide formique, de l'acide palmitique, etc. Il se rattache à l'alcool cérylique $C^{54}H^{56}O^{2}$, et au cérotène $C^{54}H^{54}$, de la même manière que l'acide acétique se rattache à l'alcool et à l'éthylène. La fonction chimique de ce corps est donc parfaitement définie ; aussi Gerhardt l'avait-il déjà placé depuis longtemps dans la série cérotique, série homologue aux séries formique, acétique, propionique, etc. Pour le préparer, on épuise la cire d'abeilles par de l'alcool bouillant; par le refroidissement, la solution abandonne de l'acide cérotique impur, fusible entre 70 et 72°. Pour purifier le produit, on le redissous dans l'alcool bouillant et l'on précipite la liqueur par une solution alcoolique et bouillante d'acétate de plomb ; le précipité, recueilli sur un filtre, est lavé successivement à l'alcool bouillant et à l'éther, qui dissolvent certaines ma-

tières neutres qui abaissent le point de fusion. On décompose par l'acide acétique très-concentré le sel de plomb ainsi purifié, on épuise le produit par l'eau bouillante, et on le fait dissoudre à chaud dans l'alcool.

L'acide cérotique se dépose par le refroidissement de sa solution alcoolique, en petits grains cristallins, fusibles à 78°. La substance fondue se prend par le refroidissement en une matière fort cristalline.

En répétant assez souvent, dans l'éther, les cristallisations de l'acide cérotique fusible à 72°, on finit par l'avoir avec un point de fusion à 78° et avec tous les caractères de l'acide purifié par le procédé précédent. Les eaux mères retiennent une très-petite quantité d'un autre acide gras. A l'état de pureté, l'acide cérotique distille sans altération, mais lorsqu'il est impur, il se décompose à la distillation en donnant des hydrocarbures huileux, d'un point d'ébullition très-variable et contenant en dissolution de petites quantités d'un acide gras et d'autres matières oxygénées.

Le chlore transforme l'acide cérotique en un produit de substitution, l'acide chlorocérotique $C^{54}H^{42}Cl^{12}O^4$, qui est entièrement transparent, d'un jaune pâle et de la consistance d'une gomme épaisse. Cet acide est susceptible de se combiner avec les bases ou les alcools pour donner des sels ou des éthers composés.

L'acide cérotique est lui-même susceptible de donner des sels et des éthers composés; les cérotates de plomb, d'argent, etc., sont des sels parfaitement définis; de même, les éthers cérotiques et notamment le cérotate de céryle, sur lequel nous reviendrons en parlant de la cire de Chine, sont des composés extrêmement bien étudiés, et dont la fonction n'offre plus aucun doute,

Myricine ou Palmitate de myricile.

La *myricine* est un éther composé, dont l'acide est l'acide palmitique extrait de l'huile de palme, de la cire d'abeilles ou du blanc de baleine par saponification ($C^{32}H^{32}O^4$) et dont l'alcool est l'alcool mélissique ($C^{60}H^{62}O^2$).

La formule de la myricine sera donc $C^{92}H^{92}O^4$, ou bien ($C^{60}H^{61}O,C^{32}H^{31}O^3$), en la considérant comme un palmitate d'oxyde de myricile, ou mieux $C^{60}H^{00}(C^{32}H^{32}O^4)$.

On prépare ce corps en épuisant la cire d'abeilles par l'alcool bouillant, jusqu'à ce que la liqueur alcoolique ne précipite plus par l'acétate de plomb. La myricine ainsi obtenue n'est pas entièrement pure ; elle fond à 64°, et présente une légère odeur de cire.

On la purifie avec de l'éther qui la dissout aisément ; la solution éthérée la dépose sous la forme de cristaux plumeux et légers, fusibles vers 72°.

La myricine est à peine attaquée par la potasse diluée, mais elle se saponifie aisément par une solution de potasse concentrée, surtout alcoolique. On obtient ainsi du palmitate de potasse et de l'alcool mélissique (avec la myricine brute, on obtient en outre de petites quantités d'un autre sel de potasse et d'une substance neutre semblable à l'alcool cérylique).

Soumise à la distillation sèche, la myricine brute donne des acides gras, parmi lesquels on remarque principalement l'acide palmitique, ainsi que des hydrocarbures solides et liquides.

6° FALSIFICATIONS DE LA CIRE.

L'habitude que l'on a maintenant de falsifier toutes les substances ou la majeure partie des produits dans le commerce, fait que l'on ne peut se dispenser de placer à côté de l'histoire d'un produit l'histoire de ses falsifications, et en même temps d'indiquer quels sont les procédés employés pour reconnaître la fraude, s'il y a lieu; à ce titre, la cire n'est pas exempte de la loi commune, et la suite de ce chapitre a pour but de montrer combien est grand le nombre de substances hétérogènes que l'on a souvent essayé d'y mêler.

La cire d'abeilles jaune et blanche est falsifiée : 1° avec des substances terreuses, de la fleur de soufre, de l'ocre jaune, des os calcinés; 2° avec des résines, du galipot, de la poix de Bourgogne; 3° avec des substances amylacées ou ligneuses, farine, amidon, etc., sciure de bois; 4° avec des matières grasses, suif, stéarine, acide stéarique, paraffine; 5° avec de l'eau; 6° avec des cires végétales.

Examinons en détail chacune de ces falsifications et indiquons les moyens de les reconnaître.

Cire jaune et fleur de soufre. — Projetée sur une pelle rouge, une pareille cire exhale une odeur marquée d'acide sulfureux.

Cire jaune et ocre jaune. — Cette falsification se reconnaît par la liquéfaction de la cire suspecte sur l'eau chaude. Il se forme au fond du vase un précipité jaune qui, dissous dans l'acide chlorhydrique, donne une solution qui présente tous les caractères chimiques des sels de fer. Au lieu de faire

fondre la cire sur l'eau, on peut la faire dissoudre dans l'essence de térébenthine, l'éther ou la benzine ; la cire seule entrera en dissolution.

Cire jaune et blanche et poudre d'os calcinés. — Cette fraude se reconnaît également par sa fusion dans l'eau chaude ou par sa dissolution dans l'essence de térébenthine, la benzine ou l'alcool. Le résidu qui est infusible ou insoluble, dissous dans l'acide chlorhydrique, présente tous les caractères chimiques de l'acide phosphorique et de la chaux.

Cires et résines galipot, poix de Bourgogne. — La présence de ces substances dans la cire se reconnaît aux caractères suivants :

1° La cire s'attache aux dents quand on la mâche ; la cire pure ne s'attache pas ; le goût décèle alors la substance introduite ; de plus, elle est visqueuse, sa couleur et son odeur sont différentes.

2° Traitée par l'alcool froid, ce liquide dissout la résine, la cire y étant peu ou point insoluble. La liqueur alcoolique évaporée donne pour résidu les résines, que l'on reconnaît à l'odeur qu'elles exhalent lorsqu'on les projette sur des charbons ardents.

3° Traitée par trois ou quatre gouttes d'acide sulfurique, elle donne, en opérant sur la cire liquéfiée, une coloration rouge sang-dragon ; la cire, en se solidifiant, prend un ton violacé. Cette réaction est très-nette et permet de reconnaître un pour cent de résine. Cependant, pour ce dernier cas, la cire refroidie a un ton verdâtre.

Cire ou autres substances amylacées. — On décèle la présence de l'amidon par le procédé Delpech, en dissolvant la cire dans l'essence de térébenthine, ce liquide ne dissol-

vant pas les matières amylacées. La partie insoluble recueillie bleuit par l'iode. Le même procédé est applicable à la recherche de la sciure de bois.

On peut encore traiter les résidus insolubles par l'acide sulfurique et les transformer ainsi en glucose, dont la présence est facile à montrer par l'action de la liqueur de Felhing.

Les principales matières amylacées employées sont l'amidon, la fécule ou la farine; c'est ainsi qu'on a trouvé jusqu'à 68 p. 100 de farine dans une cire.

Cire et suif. — La cire falsifiée par le suif se reconnaît d'abord à la saveur et à l'odeur désagréable. De plus, elle est moins cassante et plus onctueuse au toucher. Projetée sur des charbons, cette cire dégage une odeur désagréable et répand des fumées plus épaisses qu'avec la cire pure.

Distillée en vase clos, elle donne un liquide contenant de l'acide sébacique, et qui forme un précipité blanc de sébate de plomb avec l'acétate plombique.

Depuis, M. Lepage, de Gisors, a conseillé de mettre en communication le récipient de l'appareil distillatoire avec un petit flacon contenant de l'eau distillée pour condenser l'acroléine, reconnaissable à l'action de sa vapeur sur les yeux et l'appareil respiratoire.

Les variations dans le point de fusion permettent de reconnaître aussi la fraude par le suif. Ce moyen est même assez sensible, puisqu'il permet de décéler 1/8 de suif dans la cire.

Voici un tableau dressé par M. Lepage, indiquant ces variations :

Cire jaune		64°	Cire blanche		69° à 70°
Cire jaune renfermant son poids de suif.		59° à 60°	Cire blanche contenant son poids de suif.		64°
—	1/3	60°	—	1/3	65°
—	1/4	61°	—	1/4	66°
—	1/6	62°.	—	1/6	67°
—	1/8	63°	—	1/8	68°
—	1/10	63° à 64°	—	1/10	69°
—	1/12	64°	—	1/12	69° à 70°
—	1/16	64°	—	1/16	69° à 70°
—	1/20	64°	—	1/20	69° à 70°

M. Legripp a reconnu que la densité peut également servir à reconnaître le mélange de cire et de suif.

La densité des cires blanche et jaune est de 0,962. Celle du suif est de 0,881. On prépare donc à 15 degrés centigrades (cette température est très-importante à maintenir : faute de ce soin, l'opération ne réussit pas) deux liqueurs cérométriques : l'une, dont le poids de 1 volume soit égale au poids de 1 volume semblable de cire exempte de suif et marquant 29° à l'alcoomètre Gay-Lussac ; l'autre, dont 1 volume soit égal en poids à 1 volume de suif exempt de cire et marquant 46° à l'alcoomètre.

Tout mélange de ces deux liqueurs en proportion quelconque représentera un mélange correspondant de cire et de suif ; ainsi un mélange à parties égales des deux liqueurs représentera un mélange de 50 parties de cire et de 50 parties de suif.

On peut encore prendre un échantillon moyen de la cire à examiner, et on le plonge à 15° dans une liqueur cérométrique préparée avec des proportions d'eau et d'alcool telles, que l'échantillon reste suspendu au milieu du liquide, sans pouvoir ni gagner la surface ni atteindre le fond.

L'échantillon de cire étant enlevé, on le remplace par

l'alcoomètre, et le degré marqué par ce dernier étant toujours entre 29 et 46°, indique la richesse en cire de l'échantillon essayé, et par suite, la différence indiquera la quantité de suif introduite.

D'après les expériences de M. Legripp, la liqueur cérométrique, marquant à l'alcoomètre 29°, représentera :

Cire	100	— Suif	0	29°
—	75	—	25	33°,3
—	50	—	50	37°,5
—	25	—	75	41°,7
—	0	—	100	46°

Il est clair qu'on peut construire un céromètre ayant une échelle centésimale; le point inférieur, cire 100, répondrait à 29° de l'alcoomètre, et le point supérieur, cire à 0,46°.

La méthode suivante, due à M. Geith, permet de reconnaître l'introduction du suif dans la cire. On met dans une cornue 4 grammes de cire et 60 grammes d'alcool à 0,80; on fait bouillir et on verse le tout dans un autre vase contenant 30 grammes d'alcool froid à 0,80; on lave la cornue avec 30 grammes d'alcool bouillant. Lorsque le mélange est refroidi, on filtre et on ajoute 60 grammes d'alcool à 0,80 sur le résidu.

La cire est ensuite mise dans une capsule avec 4 grammes de carbonate de soude et 24 grammes d'eau distillée. On fait bouillir jusqu'à ce que le fond de la capsule commence à se couvrir de carbonate de soude. On ajoute encore 30 gr. d'alcool à 0,80 à la masse chaude, en remuant le tout avec un pilon, jusqu'à ce que la matière insoluble forme une poudre fine. On ajoute alors quelques grammes d'alcool à 0,50 après refroidissement; on filtre et on lave le dépôt sur le filtre avec de l'alcool à 0,50, aussi longtemps que la li-

queur est troublée par une dissolution acide d'acétate de plomb ; puis on l'introduit dans un flacon et on secoue fortement. Si la cire est pure, une légère écume se forme à la surface, mais disparaît au bout de quelques minutes ; si elle est fraudée seulement avec 2 ou 3 p. 100 de suif ou d'acide stéarique, il se produit une écume très-abondante, qui exige une demi-heure ou une heure pour disparaître. En ajoutant au liquide contenu dans la fiole un excès d'acide acétique, le liquide deviendra à peine opalin si la cire est pure ; si celle-ci contient du suif ou de l'acide stéarique, il s'y produira un précipité floconneux plus ou moins abondant, qui montera graduellement à la surface du liquide.

Le moyen très-simple suivant, conseillé par Vogel, permet de découvrir la falsification de la cire blanche par le suif. Le procédé est basé sur l'action dissolvante du chloroforme. Or, 1 partie de cire pure, traitée par 6 ou 8 parties en poids de chloroforme à la température ordinaire, laisse 75 p. 100 de résidu ; le chloroforme dissous donc 25 p. 100.

Par conséquent, toute cire qui, soumise au même traitement, éprouvera une perte excédant le quart de son poids, devra être considérée comme falsifiée.

Cire et stéarine. — Le procédé suivant, indiqué par M. Lebel, est d'une grande sensibilité et permet de reconnaître 1/20 de stéarine. Il consiste à faire fondre 1 partie de la cire suspecte dans 2 parties d'huile, à battre le tout avec son poids d'eau et à y ajouter quelques gouttes de sous-acétate de plomb. Il y a décomposition instantanée et formation d'un stéarate de plomb d'une solidité très-remarquable.

Cire et acide stéarique. — Cette falsification a été signa-

lée par M. Locassin. L'acide stéarique introduit dans la cire, peut se reconnaître au moyen de l'eau de chaux ou de l'ammoniaque; l'usage du premier réactif est préférable au second.

On chauffe la cire suspecte, préalablement coupée en lanières très-minces, avec de l'eau de chaux. Si la cire est pure, l'eau de chaux reste claire; dans le cas contraire, elle perd bientôt sa transparence et sa propriété de ramener au bleu le papier de tournesol rougi; il se forme un louche très-sensible et un dépôt de matière blanche qui est du stéarate de chaux insoluble. Si l'on connaît le titre de l'eau de chaux avant et après, on peut en conclure la quantité d'acide stéarique contenue dans la cire.

M. Régnard a montré que si on opère avec l'ammoniaque et que l'on broie dans un mortier de la cire avec ce liquide, celui-ci se troublera si la cire contient de l'acide stéarique; le louche sera du stéarate d'ammoniaque, mais il n'apparaît pas si l'ammoniaque est trop étendue d'eau.

Cire et eau. — Cette eau est incorporée par l'agitation après fusion. On la reconnaît par la perte de poids qu'éprouve la cire après sa dessiccation au bain-marie, ou bien par l'action qu'elle exerce sur le sulfate de cuivre anhydre.

Cire et blanc de baleine. — L'éther donne en pareil cas une dissolution laiteuse de blanc de baleine.

Cire et paraffine. — La présence de la paraffine dans la cire peut être décelée au moyen de divers procédés.

M. Landolt propose de traiter la cire jaune par l'acide sulfurique fumant, qui désorganise cette substance et n'agit pas sensiblement sur la paraffine. En chauffant dans une

capsule la cire à essayer avec l'acide sulfurique fumant, la matière entre en effervescence; lorsque le dégagement de gaz a cessé, on chauffe encore un instant, puis on laisse refroidir.

La paraffine se réunit alors à la surface du liquide, pure ou souillée de principes que l'on peut éliminer par une deuxième fusion avec le même acide.

Ce procédé a été modifié de la manière suivante par M. Lies Bodart : On traite 5 grammes de cire à essayer par 50 c. c. d'alcool amylique chauffés à 100 degrés, et par 100 c. c. d'acide sulfurique fumant, étendu de la moitié de son volume d'eau. Par un traitement réitéré à l'acide sulfurique, la cire est détruite ou transformée comme cela a lieu dans le procédé précédent, et la paraffine reste à l'état solide. L'alcool amylique a pour but de transformer plus facilement les principes de la cire.

M. Dublo considère l'éther comme le meilleur réactif de la falsification de la cire par la paraffine : l'éther dissout 50 p. 100 de cire. S'il en dissout une plus forte proportion, c'est une preuve qu'elle est falsifiée avec la paraffine.

Enfin M. Payen a proposé un dernier moyen, que nous considérons comme le plus sensible, c'est d'avoir recours au point de fusion.

La cire mélangée de paraffine fond à 48°, tandis que la cire jaune du commerce fond à 61° ou 62°. La paraffine a donc pour caractère d'abaisser le point de fusion de la cire d'abeilles. Toutes les paraffines du commerce ont un point de fusion inférieur à 62° cent. Celle du Boghead fond à 42°; celle de goudron de tourbe fond à 49°5; celle du pétroléum à 48°. La paraffine du pétrole d'Autun fond à 49°. D'après M. Payen, la fusibilité de la paraffine varie chaque fois qu'on la distille. Ce chimiste a aussi remarqué que, lorsqu'on sa-

ponifie la cire paraffinée, par la potasse caustique, après avoir concentré le produit à siccité, et traitant par l'éther ordinaire, ce dissolvant en extrait la paraffine, qui n'est pas saponifiée.

Nous signalerons encore une fraude grossière où les moyens chimiques ne peuvent intervenir; nous voulons parler des pains de cire fourrés, c'est-à-dire composés à l'extérieur de bonne cire, et contenant intérieurement, au milieu du pain, de la cire de qualité inférieure.

Le moyen empirique suivant permet de reconnaître d'une manière générale si la cire est falsifiée. On fait couler sur des étoffes quelques gouttes de cire suspecte, puis on cherche à l'enlever avec de l'alcool. Lorsque la cire est pure, l'alcool l'égrène sur-le-champ, tandis que dans le cas contraire, elle est très-adhérente et fait tache.

Cire d'abeilles et cires végétales. — Nouvelle falsification récemment signalée. Le mélange est d'une très-belle apparence, mais peu propre à certains usages, par exemple pour la fabrication de l'encaustique. On reconnaît très-facilement cette fraude. Il suffit de traiter le produit soupçonné par une solution de potasse caustique au 1/10. La cire végétale (probablement la cire du Japon) se saponifie très-bien dans ce cas; on filtre, et le liquide précipite abondamment par un acide.

La densité peut également donner des indications utiles.

Tels sont les procédés proposés jusqu'à ce jour pour reconnaître la pureté des cires d'abeilles; en dernier lieu, nous indiquerons l'action de quelques réactifs sur les cires. — Toute cire qui ne fournirait pas ces réactions pourrait être considérée comme impure.

Cire jaune.	**Cire blanche.**
Acide sulfurique. — Sur la cire liquéfiée à basse température. Coloration vert brunâtre devenant vert sale par l'agitation. La masse, en se figeant, brunit et devient enfin gris verdâtre.	*Acide sulfurique.* — Sur la cire liquéfiée. Coloration brun rouge.
Acide sulfurique. — A chaud, mais non fondue. La coloration précédente s'obtient en malaxant la cire.	*Acide sulfurique.* — A froid, coloration jaune rougeâtre.
Chlorure de zinc. — Coloration jaune. Gomme gutte.	*Chlorure de zinc.* — Pas de coloration.
Bichlorure d'étain. — Coloration verte.	*Bichlorure d'étain.* — A froid, couleur jaune orange. A chaud, couleur terre de Sienne.
Nitrate acide de mercure. — Pas de coloration.	*Nitrate acide de mercure.* — Pas de coloration. S'il y a de la résine, la masse prend une couleur jaune d'or.
Acide azotique. — Décoloration de la cire et coloration jaune pâle.	*Acide azotique.* — Coloration jaune pâle et jaune serin clair s'il y a de la résine.
Acide phosphorique. — Décoloration de la cire fondue.	*Acide phosphorique.* — Pas de coloration et coloration jaune d'or s'il y a de la résine.

Nota. — Ces expériences doivent être faites sur la cire froide et sur la cire fondue.

CHAPITRE II

A côté de la cire d'abeilles viennent se placer deux cires d'origine animale, produites par des insectes de deux familles différentes; nous voulons parler de la *cire de Chine*, produite par un insecte de la famille des hémiptères, et de la *cire des Andaquies*, fournie par une espèce d'abeille de la famille des hyménoptères.

I. — Cire de Chine.

1. ORIGINE ET PROPRIÉTÉS.

L'origine de cette cire est un peu controversée; certains naturalistes rapportent l'insecte qui la fournit au genre *coccus*, d'autres au genre *cica de Limbata.*

C'est aussi à cette variété de cire qu'il faut rattacher la cire produite aux Indes sur le *celastrus ceriferus,* par la piqûre d'un insecte du genre cochenille et appelé *coccus ceriferus.*

Westwood désigne, sous le nom de *coccus Sinensis* l'insecte qui produit la cire de Chine.

Quoi qu'il en soit, cet insecte est élevé en Chine comme les vers à soie et les abeilles; les arbres qu'il habite de pré-

férence sont le *rhus succedaneum* (Kiontching), le *ligustrum glabrum* (Tong-tsing) et le *choui-kinn*, qui paraît être l'*Ibiscus Syriacus*.

D'après M. Daniel Hanbury, l'arbre sur lequel vivrait cet insecte est un petit arbrisseau d'un pied et demi d'élévation, qui a la plus grande analogie avec les *fraxinus*. On a reçu de Shanghaï cette plante munie de ses fleurs et de ses fruits, et on a parfaitement reconnu le *fraxinus Chinensis*.

Cette cire forme autour de la branche, d'après M. Daniel Hanbury, un recouvrement blanc velouté, mou, fibreux, de 1 à 2 dixièmes de pouce d'épaisseur. Quand elle est détachée, elle se présente en morceaux plats, légers, tordus, arrondis, irréguliers, dont les plus volumineux ont environ un demi-pouce sur leur plus grande longueur. Vers le mois de mars ou d'avril, les cultivateurs qui habitent eertains districts de la Chine et du Japon se répandent dans la campagne, cherchant avec soin les cocons qui renferment les œufs du *coccus Sinensis*. Ils roulent ces cocons dans des feuilles de gingembre, et vont ensuite les suspendre aux branches de certains arbres dont nous avons parlé. Après huit à trente jours d'exposition, les œufs éclosent et les insectes, qui sont gros comme des grains de millet, vont s'attacher aux branches ou se fixer au-dessous des feuilles. Quelques auteurs prétendent qu'ils ont une tendance à descendre à terre et à y rester lorsqu'ils trouvent du gazon ; aussi les Chinois ont-ils grand soin d'en dégarnir le pied des arbres. Bientôt il se produit autour du point où l'insecte s'est fixé une sécrétion blanche, cireuse, abondante, qui augmente peu à peu au point d'envahir l'arbre tout entier et de le recouvrir d'une sorte de gelée blanche. L'insecte se développe progressiuement au milieu de cette production, mais il arrive un moment où son volume diminue, et, la sécrétion augmen-

tant, l'insecte disparaît, ce qui a fait supposer à tort, à certains auteurs, que le coccus se changeait en cire. C'est alors vers juin ou juillet que la sécrétion cesse et qu'on procède à la récolte en grattant l'arbre.

La cire de Chine, préalablement purifiée, est identique, par son aspect et ses propriétés éclairantes, à la stéarine et au blanc de baleine; elle présente comme ces matières une cassure cristalline et brillante, cependant elle est plus cassante et d'une texture plus fibreuse que le spermacéti.

La cire de Chine fond, d'après Lewy, à 82°,5; elle n'est guère soluble dans l'alcool et dans l'éther tant à froid qu'à chaud, et se dissout facilement dans l'huile de pétrole. Elle peut être distillée, et le produit blanc de la distillation n'a plus les propriétés de la cire et n'exhale pas d'odeur d'acroléine. Ce produit est un mélange d'acide cérotique et de cérotène. La cire de Chine est saponifiable par l'ébullition, tant avec la potasse qu'avec l'hydrate de baryte.

2. USAGES.

Les Chinois, qui donnent à cette cire les noms de *peh-la* (cire blanche) et de *la-tchou* (cire d'arbre), l'utilisent depuis le XVIII[e] siècle pour la fabrication des bougies; les bougies ainsi obtenues donnent une économie extrêmement considérable sur les bougies de cire d'abeilles. De plus cette cire est employée en médecine et en chirurgie. Les Chinois l'emploient comme médicament interne et externe. Du Halde dit : « qu'elle développe les chairs, arrête le sang, apaise les douleurs, restaure les forces, et qu'elle est surtout précieuse par sa vertu adhésive pour rapprocher et souder les os, les muscles ou les os brisés. »

Les Anglais en importent une petite quantité en Europe; les deux seuls ports qui la fournissent à bon marché sont Canton et Shang-Haï.

3. COMPOSITION CHIMIQUE.

L'analyse de cette substance a été faite par Lewy et Brodie; elle a donné les résultats suivants :

	Lewy.	Brodie.	Calcul.
Carbone	80,60	83,31	82,32
Hydrogène	13,13	13,57	13,17
Oxygène	6,37	4,12	4,51

Lewy en avait séparé par la saponification un produit qu'il avait appelé *acide sinésique*; depuis, Brodie a montré que la cire de Chine était du cérotate de céryle, c'est-à-dire un éther composé ($C^{54}H^{53}O^{3},C^{54}H^{55}O$), ou mieux

$$C^{54}H^{54}(C^{54}H^{54}O^{4}),$$

formé par l'union de l'acide cérotique et de l'alcool cérylique, avec élimination d'eau.

En effet, la saponification par la potasse donne naissance à du cérotate de potasse et à de l'alcool cérylique.

On peut purifier la cire de Chine et en extraire l'éther composé qui la constitue au moyen du procédé suivant : On la fait cristalliser dans un mélange d'alcool et de naphte; on lave le produit à l'éther, on le traite à l'eau bouillante, et on le fait de nouveau cristalliser dans l'alcool absolu qui ne le dissout qu'en petite quantité.

La cire de Chine est quelquefois falsifiée avec du blanc de baleine; le procédé pour reconnaître cette falsification est

identique à celui dont nous avons parlé pour la cire d'abeilles.

Nous croyons devoir ici donner en quelques mots les propriétés de l'alcool cérylique qui est un des produits les plus importants de cette série au point de vue chimique.

Alcool cérylique $C^{54}H^{56}O^{2}$. — $C^{54}H^{54}(H^{2}O^{2})$.

Cet alcool qui est encore désigné sous le nom de cérotine, alcool cérotique, hydrate de céryle, est monoatomique et vient se ranger dans la série dont l'alcool ordinaire sert de type.

Sa formule appartient donc au groupe $C^{2n}H^{2n+2}O^{2}$ dans lequel on fait $N = 27$; dès lors, il se range entre l'alcool éthalique et l'alcool mélissique.

Parfaitement pur, il se présente sous la forme d'une matière cireuse fusible à 97°.

Chauffé avec de la chaux potassée, il dégage de l'hydrogène et se convertit en cérotate de potasse.

$$C^{54}H^{56}O^{2} + KHO^{2} = C^{54}H^{53}KO^{4} + 2H^{2}.$$

Soumis à une haute température, l'alcool cérylique se volatilise et distille en se décomposant en partie; il donne alors du cérotène $C^{54}H^{54}$.

L'acide sulfurique se combine avec cet alcool en donnant un éther composé.

Le chlore agit sur lui comme sur l'alcool vinique. Il se forme une substance transparente d'un jaune pâle à laquelle M. Brodie a donné le nom de chlorocérotal. Ce corps est à l'alcool ce que le chloral est à l'alcool ordinaire.

Le chlore commence en effet par faire perdre 2H à l'alcool cérylique avec production d'un aldéhyde qui donne ensuite

des produits de substitution. Le produit analysé par Brodie renfermait évidemment un mélange de composés chlorés résultant d'une substitution plus ou moins avancée.

II. — Cire des Andaquies.

Cette cire qui a été fort peu étudiée au point de vue chimique, ressemble beaucoup à la cire d'abeilles. Elle est récoltée par les Indiens de la petite tribu ou nation *Tamas* qui vivent sur les bords du Rio-Coquetto, dans les plaines du Haut-Orénoque et à la partie supérieure du fleuve de la Magdelaine. Elle est connue dans le pays sous le nom de cire des Andaquies (cera de los Andaquies). Elle est le produit d'un petit insecte *caveja*, nom générique employé par les Espagnols pour les mélipones en général.

Cet insecte construit sur un même arbre un grand nombre de ruches dont chacune donne de 100 à 250 grammes de cire jaune.

Purifiée par l'eau bouillante, la cire des Andaquies fond à 77° et présente une couleur légèrement jaunâtre.

A 0°, elle présente une densité de 0,917.

Elle renferme, d'après Lewy :

Carbone	81,63	81,67
Hydrogène	13,61	13,50
Oxygène	4,74	4,83

Lewy l'a trouvée composée de trois principes différents :

La cire de palmier (fusible à 72°) environ 50 °/₀.

La cire de la canne à sucre ou cérosie (fusible à 82°, environ 45 °/₀.

Une matière huileuse appelée par Berzélius *élaïne*, environ 5 %.

Pour séparer ces principes, on fait bouillir la cire avec 16 parties d'alcool, on dissout l'élaïne et la cire de canne, tandis que la cire de palmier reste insoluble. La solution se prend en gelée par le refroidissement. On l'agite, on la filtre, et ce qui passe on le fait de nouveau bouillir pour en séparer des traces de la partie insoluble. En dissolvant la cire de canne dans une petite quantité d'alcool bouillant, on la purifie de la cire de palmier qui accompagne les premières solutions.

CHAPITRE III

Cires d'origine végétale.

A la suite des cires dont nous venons de parler, et qui sont toutes très sécrétées par des insectes, viennent se placer un certain nombre de cires produites par le règne végétal. En général, on peut dire qu'une partie des plantes qui croissent sous nos climats contiennent une certaine quantité de cire, quantité qui, du reste, peut être très-faible et se trouve répartie dans les différents organes de la plante; souvent, elle se développe à la surface des plantes et sur leur épiderme

sous forme de prismes, d'efflorescences ou de verrucosités comme sur les fruits des ciriers ; c'est ainsi que Proust admettait qu'elle était un des principes constituants de la fécule verte de quelques plantes.

La partie supérieure de presque toutes les feuilles en donne par l'action dissolvante de l'alcool, mais on l'extrait particulièrement des myrica cerifera, angustifolia, latifolia et cordifolia, des chatons mâles du populus nigra et alba, du betula alba, du betula ulnus, du fraxinus excelsior, etc.

La plupart de ces cires ont très-peu d'importance au point de vue commercial, nous nous contenterons seulement de citer un travail de Mulder sur ce sujet, et nous étudierons ensuite particulièrement les cires végétales, dont la sécrétion est considérable et qui ont une véritable importance commerciale.

I. — Matières cireuses diverses extraites des plantes.

Les substances qui colorent les feuilles en vert, en jaune et en rouge, dans les plantes de nos climats, sont accompagnées d'une matière cireuse particulière, sur laquelle M. Mulder a fait quelques expériences.

Lorsqu'on extrait par l'éther la cire des baies du sorbier et qu'on la purifie autant que possible des matières colorantes, on obtient un corps très-semblable à celui que renferme l'écorce de pommier et que l'on obtient accessoirement dans la préparation de la phloridzine. M. Mulder considère ces deux produits comme identiques, et les repré-

sente par la formule $C^{40}H^{32}O^{10}$ qu'il fonde sur les analyses suivantes :

	Cire des baies du sorbier.	Cire d'écorce de pommier.
Carbone	67,17	69,04
Hydrogène	8,91	9,32
Oxygène	21,92	21,64

Cette cire est insoluble dans l'eau, l'alcool la dissout moins que l'éther. Elle fond à 83°. Les alcalis ne la saponifient qu'en partie, ce qui prouve qu'elle est un mélange de plusieurs corps.

L'herbe des prés, les feuilles de syringa, les feuilles de lilas et les feuilles de la vigne ont toutes fourni une matière identique avec la cire d'abeilles. On l'en retire en épuisant les plantes par l'éther, évaporant, lavant le résidu à l'alcool froid et le faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool bouillant, jusqu'à ce qu'il soit incolore. L'identité de cette matière cireuse avec la cire d'abeilles est appuyée sur les analyses suivantes :

	Cire d'herbes.	Cire de lilas.
Carbone	79,83	80,46
Hydrogène	13,33	13,28
Oxygène	6,84	6,36

Suivant Mulder, et cette observation vient corroborer celle de Proust, toutes les parties vertes des plantes renfermeraient de la cire qui, dérivant de l'amidon sous l'influence de la chlorophyle, jouerait un certain rôle dans la respiration des plantes exhalant de l'oxygène.

II. — Cire du palmier.

La cire de palmier est produite par le *ceroxylon andicola* qui est très-abondant dans la Nouvelle-Grenade et sur les cimes élevées des Andes, au Pérou; c'est le plus haut des palmiers, il peut en effet atteindre une hauteur de 10 mètres. A certaines époques de l'année, on voit exsuder de son écorce une certaine quantité de cire. Pour se la procurer, on râcle l'épiderme du palmier, puis on fait bouillir ces râclures; la cire surnage sans fondre, elle est seulement amollie, et les impuretés qu'elle renferme se déposent. C'est avec cette substance (*cera de palma*), à laquelle on ajoute souvent une petite quantité de suif pour la rendre moins fragile, qu'on fait les pains de cire et les bougies qu'on trouve dans le commerce du pays.

A l'état brut, elle se présente sous forme d'une poudre blanc grisâtre, qui recouvre l'épiderme du palmier. Purifiée par le traitement à l'alcool et à l'eau bouillante, elle est d'un blanc jaunâtre, sèche, poreuse, friable, peu consistante et d'une légèreté remarquable.

Elle ne présente aucune odeur à froid, mais lorsqu'on la chauffe, il se développe une odeur résineuse assez agréable; dissoute dans l'alcool, elle lui communique une amertume assez forte. Par le frottement, elle devient fortement électrique. Son point de fusion est à 72°.

L'alcool froid de 0,815 en dissout très-peu, mais elle est soluble dans cinq ou six fois son poids d'alcool bouillant; par le refroidissement, la solution se prend en masse. Elle est soluble dans l'éther. Cette cire contient en mélange un corps

cristallin particulier, découvert par *Bonastre*, qui l'a nommé *céroxyline*. Ce corps reste en dissolution dans l'alcool où la cire s'est déposée par refroidissement, et on peut l'obtenir en cristaux blancs, penniformes, par l'évaporation spontanée de la liqueur filtrée. Après la dessiccation, il est d'un éclat soyeux, et luit, par le frottement, dans l'obscurité.

M. Boussingault a fait voir plus tard que cette substance est, à proprement parler, une résine contenant de la cire qui, débarrassée de la résine, jouit des mêmes propriétés et a la même composition que la cire d'abeilles ordinaire. Pour séparer ces corps, on les dissout dans l'alcool bouillant; pendant le refroidissement, la majeure partie de la cire se dépose avec une petite quantité de résine. On l'obtient à l'état de pureté parfaite en la redissolvant, la laissant se déposer de nouveau, et répétant cette opération plusieurs fois s'il est nécessaire. La résine reste dissoute.

En évaporant l'alcool, on obtient d'abord une résine mêlée de cire, et ensuite une résine plus pure, qui se prend en un duvet blanc et cristallin. L'eau mère retient une petite quantité d'une substance extrêmement amère, que M. Boussingault regarde comme un sel d'un alcaloïde inconnu.

La cire de palmier purifiée fond, selon M. Lewy, en un liquide oléagineux incolore qui, après le refroidissement, présente toutes les propriétés de la cire d'abeilles. D'après M. Boussingault, M. Lewy et M. Teschemacher, elle présente la composition suivante :

	Boussingault.	Lewy.	Teschemacher.
Carbone	80,48	80,73	80,28
Hydrogène	12.29	13,30	13,20
Oxygène	6,33	5,97	6,52

La cire de palmier est saponifiable par la potasse, mais on n'a pas étudié les produits de cette saponification.

A la suite de la cire du palmier, nous donnerons quelques indications sur la *céroxyline*.

CÉROXYLINE.

La céroxyline est incolore, cristallisée, exige pour fondre une température supérieure à 100°, et devient jaune d'ambre à cette température. L'alcool la dissout mieux à chaud qu'à froid. Elle se dissout aussi dans l'éther et dans les huiles volatiles. D'après M. Boussingault, elle contient :

Carbone	82,65
Hydrogène	11,50
Oxygène	5,85

Il se pourrait bien, d'après sa composition, que la céroxyline fût une autre espèce de cire cristallisée, ou un produit d'altération de la base, comme on rencontre quelquefois la glycérine dans les différentes sortes de stéarines, telles que la palmi-stéarine.

III. — Cire de Carnauba.

La cire de Carnauba, appelée encore cire de Carnahuba, est produite par un palmier (le *Copernicia cerifera*) qui croît en abondance dans les provinces du nord du Brésil, particulièrement dans la province de Ceara ; elle forme une couche mince sur la surface des feuilles. Pour se la procurer, on coupe les feuilles et on les fait sécher à l'ombre. Elle s'en détache bientôt sous forme d'écailles, que l'on fait fondre et que l'on emploie ensuite dans la fabrication des bougies.

Les premiers échantillons de cire de Carnauba furent envoyés, par le gouverneur de Rio-Grande du nord, au comte de Galveas, qui les envoya à son tour à lord Grenville, à Londres.

Brandes en publia l'analyse dans les *Transactions philosophiques,* en 1811. Ce chimiste ne put réussir à les blanchir complétement, mais il fut plus heureux dans les essais qu'il fit pour en fabriquer des bougies. Ces essais ont été renouvelés à Rio-Janeiro, et les résultats obtenus sont satisfaisants. Cette cire se vend sur le marché de Rio-Janeiro. Des navires vont la chercher jusque dans la province de Ceara, pour la transporter en Angleterre. (Ségaud.)

La cire de Carnauba n'est pas entièrement soluble dans l'alcool, comme l'avait annoncé Lewy. Fondue, elle est d'un jaune clair, avec une pointe de vert; elle est plus dure que la cire d'abeilles, fort cassante, se laisse facilement réduire en poudre, fond vers 84° et renferme 14 p. 100 de cendres. Sa densité est égale à 0,99907.

Lewy, qui en a fait l'analyse, donne les résultats suivants :

Carbone	80,36	80,29
Hydrogène	13,07	13,07
Oxygène	6,57	6,64

Elle a été étudiée plus récemment par M. Paul Bérard, qui, la traitant par l'alcool, en a extrait un produit présentant une analogie parfaite avec l'acide cérotique. En effet, purifié par deux cristallisations successives, ce corps a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Acide cérotique	(théorie.)
Carbone	79,1	79,02
Hydrogène	13,5	13,17
Oxygène	7,4	7,81

De plus, il fond à 77°, température voisine du point de fusion de l'acide cérotique.

La cire de Carnauba, épuisée par de grandes quantités d'alcool, finit par ne plus rien abandonner à ce dissolvant. Elle fond alors vers 86°.

Si l'on cherche alors à saponifier ce résidu par la potasse en fusion, on obtient un savon qui se sépare avec facilité et un alcool soluble dans l'éther. Cet alcool fond vers 88°, et son origine n'a pu être mise en évidence par M. Bérard; il en est de même pour les acides saponifiés qui n'ont pas été caractérisés, probablement à cause de leur impureté.

La question a été reprise depuis par M. Nevil-Story-Maskelyne, qui, ne se préoccupant pas de l'acide cérotique, a montré que l'alcool isolé par la saponification était l'alcool mélissique; et l'abondance de ce produit est telle, qu'elle a fait penser à l'auteur qu'il existe à l'état de liberté dans la cire; cependant, comme ces recherches sont encore très-confuses, qu'elles offrent des points nombreux de divergence avec celles de M. Bérard, nous n'y attacherons qu'une importance relative.

C'est ainsi que M. Nevil-Story-Maskelyne prétend que le traitement de la cire par l'alcool dissout de l'alcool mélissique, et non de l'acide cérotique, comme le prétend M. Bérard.

Ce qui nous paraît vraisemblable, c'est que la cire de Carnauba a une composition analogue à celle de la cire d'abeilles; elle doit être constituée par l'union directe de l'acide cérotique et d'un éther composé dont l'alcool est l'alcool mélissique. De nouvelles recherches éclaireraient sans doute ce sujet et donneraient certainement quelques indications sur la nature de l'acide qui entre dans la constitution de l'éther composé.

IV. — Cire du Myrica.

Pour obtenir cette cire, on plonge dans l'eau bouillante les baies du *myrica cerifera,* arbre très-commun dans la Louisiane et les régions tempérées des Indes. Elle fond et vient nager à la surface de l'eau. Ces baies rendent, d'après M. Boussingault, jusqu'à 25 p. 100 de cire, et un arbuste peut produire annuellement 12 à 15 kilogrammes de fruits. La cire de myrica a une odeur balsamique; ella est plus ou moins colorée, et d'après les recherches de M. Moore, elle fond de 47° à 49°, et a une densité de 1,004 à 1,006. Elle est plus cassante que la cire d'abeilles, et se dissout dans 20 parties d'alcool bouillant. La potasse la saponifie; les acides contenus dans le savon seraient, d'après M. Chevreul, les acides stéarique, margarique et oléique, et, d'après M. Moore, de l'acide palmitique et de l'acide laurique. De la glycérine devient libre dans cette saponification. La cire de myrica n'est donc pas une véritable cire, mais un corps gras ordinaire. M. Lewy a trouvé pour sa composition élémentaire les nombres suivants :

Carbone	74,23
Hydrogène	12,07
Oxygène	13,70

V. — Cire d'Ocuba.

La cire d'Ocuba provient d'un arbuste très-répandu dans la province du Para; on la rencontre également dans la Guyane française. L'arbuste qui la fournit est, suivant

M. Brongniart, soit le *myristica Ocuba* (Humbold et Bonplandt), soit le *myristica officinalis* (Martins), soit le *Myristica sebifera* (Swartz), *virola sebifera* (Aublet).

D'après la description donnée par Ségaud, cet arbuste est touffu; il croît dans les terrains marécageux et donne un fruit de la forme et de la grosseur d'une balle de fusil. Il a un noyau recouvert d'une pellicule épaisse, cramoisie, qui teint l'eau en rouge en donnant une excellente couleur pourpre. — Pour en extraire la cire, on pile les noyaux, on les réduit en pulpe et on les fait bouillir pendant quelque temps avec de l'eau. La cire vient nager à la surface du liquide. On tire, de 16 kilogrammes de semences, 3 kilogrammes d'une cire qui, dans le pays, est employée à la fabrication des bougies. C'est à Belem, capitale du Para, que l'industrie fait depuis longtemps usage de cette cire; les arbres qui la fournissent sont en si grand nombre le long des Amazones, qu'au mois de février ou de mars, on est occupé entièrement à la récolte de ces fruits, comme cela a lieu en Europe au moment des vendanges. Cette cire est d'un blanc jaunâtre, soluble dans l'alcool bouillant et fusible à 36°5; M. Lewy y a trouvé :

Carbone	73,90	74,09
Hydrogène	11,40	11,30
Oxygène	14,70	14,61

VI. — Cire de Bicuiba.

M. Adolphe Brongniart regarde cette cire comme provenant du *myristica bicuhyba* (Scholl). Il est probable qu'on l'extrait par un procédé analogue à celui que nous venons de décrire pour la cire d'Ocuba. Mais les renseignements

manquent sur ce point. La cire de Bicuiba est d'un blanc jaunâtre; elle est soluble dans l'alcool bouillant et fond à 35°. M. Lewy l'a trouvée composée de :

Carbone	74,37	74,39
Hydrogène	11,10	11,13
Oxygène	14,53	14,48

C'est à peu près la composition de la cire d'Ocuba.

VII. — Cire du Japon.

On doit à M. le docteur Hanbury des détails sur la cire du Japon ; c'est une substance blanche, à odeur légèrement rance, ayant la forme de gâteaux circulaires de 4 pouces à 4 et demi de diamètre sur 1 pouce environ d'épaisseur, aplatis d'un côté, arrondis de l'autre. A la surface se trouve une poudre blanche qui, dans certains échantillons, devient éclatante, par suite de l'efflorescence cristalline qui la recouvre. Son point de fusion varie entre 52° et 55° centigrades.

L'importation de cette cire a pris un accroissement considérable. L'opinion générale attribue sa production au *rhus succedaneum* (famille des Anacardiacées). Kœmpfer et Thunberg affirment avoir retiré du fruit de cet arbre une cire identique à celle du Japon; seulement l'arbre dont Kœmpfer parle a les feuilles entières, tandis que celui que possède le jardin botanique de Regent's Park, a les feuilles dentelées en scie.

On extrait aussi des semences des Rhus succedaneum une huile concrète qui sert à la fabrication des chandelles.

En résumé, il est probable que la cire du Japon est pro-

duite dans ce pays par un certain nombre de végétaux analogues au Rhus; d'après M. Simmond's, on pourrait même cultiver cet arbre dans les serres et l'acclimater aux Indes, au Cap et en Australie, comme plante oléagineuse; elle serait de beaucoup préférable aux variétés du myrica, qui fournissent la cire dans ces contrées.

Les expériences de Muller sur la cire du Japon montrent qu'elle n'est semblable ni à la cire ordinaire, ni à la stéarine; ses qualités tiennent le milieu entre la cire d'abeilles et les graisses végétales (beurre de Bassia, suif végétal de Bornéo, beurre de cacao); sa saveur et son odeur sont celles d'une graisse rance; elle est plus molle et plus soluble dans l'alcool que la cire d'abeilles et se saponifie parfaitement par l'action des alcalis. Les bougies fabriquées avec cette cire brûlent avec une belle flamme comparable à celle des bougies ordinaires.

D'après Sthamer, elle est grasse au toucher, se réduit facilement en poudre par la mastication; elle se dissout facilement et complétement à chaud dans l'alcool absolu; par le refroidissement, la solution alcoolique se prend en gelée. Elle se dissout encore mieux dans l'éther; par le refroidissement, ce liquide l'abandonne sous forme de flocons.

En saponifiant la cire du Japon par une base calcaire ou alcaline, on obtient un savon dont l'acide palmitique, en même temps que l'alcool, est régénéré; cet alcool est triatomique, c'est la glycérine. Ainsi la cire du Japon n'est autre chose que de la palmitine; on peut représenter sa composition de la manière suivante :

$$C^{102}H^{98}O^{12} = {}^{3}C^{32}H^{32}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - {}^{3}H^{2}O^{2}.$$

M. Berthelot a reproduit synthétiquement la palmitine en

faisant chauffer huit ou dix heures la monopalmitine, en présence de huit ou dix fois son poids d'acide palmitique.

Le produit obtenu ainsi présentait une analogie complète avec la palmitine extraite soit de l'huile d'olive, de l'huile de palme ou bien de la cire du Japon.

La cire du Japon donne, à la distillation, de l'acroléine et de l'acide palmitique; il reste dans la cornue un charbon noir et spongieux. Enfin, traitée par l'acide nitrique, la cire du Japon s'oxyde et il se forme de l'acide succinique, comme cela a lieu pour le blanc de baleine et la cire d'abeilles, lorsqu'on les soumet au même traitement.

Ces résultats sont donc en concordance parfaite avec les expériences précédentes qui font de la cire du Japon un véritable corps gras, c'est-à-dire un éther composé formé par l'union directe de l'acide palmitique et de la glycérine, avec élimination d'eau.

VIII. — Cire du Liège.

La cire du Liège appelée aussi cérine, peut s'extraire lorsqu'on soumet à l'action de l'éther le liège dépouillé de sa partie externe et divisé au moyen d'une lime. L'alcool absolu extrait le même corps de liège; si l'on chasse le dissolvant par la distillation, le corps cireux se dépose sous la forme d'aiguilles jaunâtres, qu'on obtient incolore par de nouvelles cristallisations. Le liège renferme de 1,8 à 2,5 pour cent de matière cireuse. M. Dœpping y a trouvé :

Carbone	75,0	74,9
Hydrogène	10,6	10,5
Oxygène	14,4	14,6

Ce chimiste déduit de ces résultats la formule $C^{50}H^{40}O^{6}$; qui manque de contrôle.

La cire de Liège se ramollit dans l'eau bouillante, et tombe au fond. La potasse bouillante ne paraît pas l'attaquer. Jetée sur des charbons ardents, elle se vaporise comme la cire d'abeilles, en répandant des fumées blanches. Soumise à la distillation sèche, elle dégage un peu d'eau acide et une grande quantité d'une huile qui se concrète par le refroidissement; elle ne laisse que peu de charbon.

Lorsqu'on traite à chaud la matière du liège, par l'acide nitrique, elle se fluidifie peu à peu, en même temps qu'il se développe des vapeurs rouges. On purifie le produit en le lavant à l'eau bouillante; dissolvant dans l'alcool, filtrant et évaporant la solution. Il se présente sous la forme d'une masse brun jaunâtre, diaphane et cireuse, qui se ramollit déjà à une douce chaleur, et qui fond au-dessous du point d'ébullition de l'eau. Il se dissout aisément dans les alcalis, sous l'influence de la chaleur. Il donne des produits empyreumatiques. M. Dœpping appelle acide cérique le produit de l'action de l'acide nitrique sur la matière cireuse du liège; il y a trouvé :

Carbone	64,4	64,1
Hydrogène	8,7	8,8
Oxygène	26,9	27.1

Lorsqu'on mélange une solution d'acétate de plomb avec une solution d'acide cirique, il se produit un précipité blanc contenant :

Carbone	51,1	51,1
Hydrogène	6,9	6,9
Oxyde de plomb	19,2	19,2
Oxygène	22,8	22,8

Dans la formation de l'acide cérique par la cire du liège et

l'acide nitrique, il se produit aussi de l'acide carbonique et de l'acide oxalique.

IX. — Cérosie.

La cérosie est une variété de cire qui provient de la canne à sucre (*arundo saccharifera*). Cette cire se trouve en assez grande abondance à la surface de l'écorce de cannes violettes, et sur la partie engaînante. Elle se présente sous la forme d'une poussière glauque, adhérente à l'écorce, et on peut l'en détacher avec une lame de couteau. Viennent ensuite, comme importance de production, la canne à rubans, la canne d'Otahiti et la canne créole.

Lorsqu'on a retiré de la canne violette, la cire qui se trouve à la surface, on l'a fait macérer dans de l'alcool à 36° pour la débarrasser de la matière colorante violette; après plusieurs traitements identiques, on la dissout dans l'alcool bouillant et on passe la dissolution à travers une toile serrée pour la débarrasser des impuretés qu'elle peut contenir. On évapore alors l'alcool et, faisant fondre le résidu, on obtient la cire à l'état pur.

La cérosie est insoluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool froid à 36°, soluble dans l'alcool chaud dont elle ne se sépare pas par le refroidissement; elle se prend, au contraire, en une masse opaline ressemblant à une solution alcoolique de savon animal. Vingt centigrammes de cette substance suffisent pour solidifier 30 grammes d'alcool et lui donner l'apparence de l'apodeldoch. Elle est insoluble à froid dans l'éther, soluble à chaud en petites quantités; par le refroidissement, elle se dépose sous forme de petits cristaux grenus.

C'est une matière très-dure, à cassure nette, se réduisant facilement en poudre dans un mortier de verre ou de marbre; elle est alors d'une grande blancheur.

En bougie, elle brûle avec une belle flamme blanche, comme la cire ordinaire ou le spermaceti; aussi en fait-on des bougies de luxe.

Elle fond à 62° et repasse à l'état solide à 80°.

Fondue au bain-marie et versée dans un vase froid, elle se crispe, ce qui donne à sa surface des guillochures assez agréables à l'œil. Ces accidents proviennent du retrait subit produit par le refroidissement.

Sa densité est égale à 0,961 ; elle ne présente, du reste, aucune odeur. Elle se combine facilement avec les alcalis.

Elle est susceptible d'affecter une forme cristalline.

Pour le faire cristalliser, on la fond dans une capsule, puis on la laisse refroidir très-lentement. On perce la croûte qui s'est formée à la surface, et on verse le liquide en excès; la cérosie se présente alors au fond sous forme d'aiguilles cristallines tronquées et entrelacées.

La cérosie présente toujours le même ensemble de propriétés quelle que soit la variété de canne qui la produise; 153 cannes violettes peuvent en fournir 170 grammes.

Le grattage est un procédé dispendieux et fort long; aussi Avequin, qui a beaucoup étudié la cérosie, propose-t-il de le remplacer de la manière suivante :

En passant les cannes au moulin, une portion de la cire s'en détache par la pression, est entraînée par le jus, et vient surnager à la surface sous forme de poudre blanche; on porte alors le jus à l'ébullition au moyen d'une chaleur ménagée, sans y ajouter de chaux ; on recueille soigneusement toutes les écumes lorsqu'elles sont bien formées. On les fait alors macérer dans de l'alcool faible pour enlever le sucre et

les viscosités qui s'opposent au lavage à l'eau; on les met à égoutter et on les fait sécher.

Lorsque la matière est arrivée à cet état, on la met en poudre et on la traite à froid par l'alcool, jusqu'à ce que le liquide n'entraîne plus de matières colorantes vertes, puis en dernier lieu, on dissout la cérosie dans l'alcool bouillant et l'évaporation de l'alcool laisse la cire à l'état pur.

Ce procédé permet d'extraire jusqu'à 2 grammes de cire par canne. Un arpent de terre (18 à 20,000 cannes) peut alors donner 36 kilogrammes de cire.

A l'analyse, elle donne les résultats suivants :

	M. Dumas.			M. Lewy.	Calcul.
Carbone	81,4	81,2	81,0	81,6	81,8
Hydrogène	14,2	14,2	14,0	13,7	13,6
Oxygène	4,4	4,6	5,0	5,3	4,6

Ces chiffres s'accordent très-bien avec la formule $C^{48}H^{48}O^{2}$.

M. Dumas l'avait d'abord représentée par la formule $C^{48}H^{50}O^{2}$, qui en faisait un alcool de la série grasse; mais Gerhardt croit qu'on doit plutôt la ranger parmi les éthers ou les aldéhydes. Par la potasse, elle donne naissance à de l'acide cérosique.

De nouveaux travaux sur cette question auraient certainement pour but de détermier d'une manière certaine la véritable fonction de la cérosie.

Nous avons ainsi parcouru dans ce travail les différentes espèces de cires qui peuvent se rencontrer dans l'industrie, ou qui peuvent fixer, par leurs propriétés particulières l'attention du chimiste. Si nous cherchons à résumer notre travail, nous voyons en premier lieu que la cire est une substance qu'on rencontre dans un grand nombre de végétaux, sa production paraît être augmentée par l'action des climats chauds et qu'alors, on en fait un usage très-important.

Si, laissant de côté ce point de vue purement pratique, nous examinons la question au point de vue scientifique, nous voyons que les cires d'origine animale ou végétale présentent des compositions qui ont entre elles beaucoup d'analogie; toutefois les principes divers qu'elles renferment permettent de les classer dans deux groupes principaux :

1° Les cires formées par le mélange de deux ou plusieurs principes distincts, et dont la fonction est par cela même complexe;

2° Les cires dont la fonction chimique est simple et parfaitement définie.

Au nombre des premières nous citerons :

La cire d'abeilles, qui est un mélange d'acide cérotique et de palmitate de myricile;

La cire des Andaquies qui est un mélange de cire de palmier, de cérosie et d'une matière huileuse appelée élaïne;

La cire produite par les parties vertes des végétaux qui présente la même composition que la cire d'abeilles; la cire

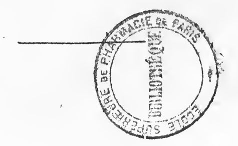
de Carnauba qui est formée d'acide cérotique et d'un éther composé dont l'alcool est l'alcool mélissique;

Parmi les secondes nous placerons :

La cire de Chine qui est du cérotate de céryle; la cire des myrica qui est du palmitate de glycérine; la cire du Japon qui présente la même composition; la cérosie qui est un alcool, un éther composé ou un aldéhyde.

Enfin nous mettrons dans une dernière classe les produits qui ont été peu ou mal étudiés, ce sont : La cire de palmier, la cire d'ocuba, la cire de bicuiba et la cire du liége ou cérine.

En terminant, nous ferons remarquer que l'étude chimique des cires a fait découvrir deux nouveaux alcools de la série grasse, l'alcool cérylique et l'alcool mélissique; ce sont là deux découvertes capitales qui montrent l'importance chimique de pareilles recherches; étudiées d'abord par Lewy d'une manière imparfaite, les cires ont donné à Brodie les résultats curieux et particulièrement intéressants dont nous venons de parler; peut-être ce travail, repris une troisième fois en sous-œuvre, conduirait-il encore à des conclusions plus importantes?



BIBLIOGRAPHIE

(*Journal de pharmacie et de chimie.*)

1820, t. 6. — Combustion et nature de la cire, par Th. de Saussure, p. 467.
1820. — Altération de la cire, par Delpech, p. 539.
1823, t. 9. — Falsification, par Peschier, p. 267.
1827, t. 13. — Cerine et Myricine, p. 29 et 39.
1839, t. 25. — Falsifications, par Bonnard, p. 779.
1835, t. 21. — Cire du palmier, par Boussingault.
1840, t. 26. — Cire végétale de la canne à sucre, par Avequin, p. 738.
1842, t. 2. — Cire du Japon, par Sthamer, p. 528.
1843, t. 3. — Note sur la cire des abeilles, par Lewy, p. 315.
1844, t. 4. — Sur deux espèces de cire du Brésil, par Ségaud, p. 154.
1849, t. 15. — Nature de la cire, par Brodie, p. 145.
— — — Produits de la distillation, par Poleck, p. 150.
— — — Falsification par la stéarine, par Lebel, p. 302.
— — — Sur la myricine, par Brodie, p. 351.
1850, t. 17. — Etude microscopique de la cire, par Dujardin, p. 209.
— — — Falsification de la cire, par Vogel, p. 374.
1853, t. 24. — Sur la cire végétale de la Chine, par Daniel Hanbury, p. 136.
1854, t. 26. — Sur les propriétés composées de la cire et du spermaceti, par Martins, p. 365.
1858, t. 34. — Procédé pour reconnaître la pureté de la cire, par Felhing, p. 315.
1859, t. 36. — Cire de la Chine et du Japon, par Daniel Hanbury. p. 371.

1860, t. 38. — Blanchiment de la cire, par Smith, p. 319.
1861, t. 40. — Cire falsifiée par la paraffine, par Landolt, p. 318.
1865, t. 1. — Falsifications, par Dublo, p. 448.
— t. 2. — Moyen de reconnaitre la paraffine, par Payen, p. 233.
1866, t. 3. — Recherches chimiques sur la cire, par Liés-Bodart, p. 287.

Bulletin de la Société chimique.

1866, janvier. — Note sur la cire de Carnauba, par M. Paul Bérard.
1869, novembre. — Composition de la cire de Carnauba, par M. Nevil Story Maskelyne.
Sur la composition des cires. Traité de chimie organique, Gerhardt.
Journal Für prakt. Chem. — Mulder. — T. XXXII, p. 172.
Annales de Chimie et de Pharmacie. — Dœpping, t. XLV, p. 289.
Annales de Chimie, t. XCVI, p. 190.
Annales de Chimie et de Physique. — Dumas. — T. LXXXI, p. 222, 1re série.
Annales de Chimie et de Physique. — Lewy. — T. XIII, p. 451, 3e série.

Vu bon à imprimer :
Le Président,
BUSSY.

Permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
A. MOURIER.

Paris. — Imp. de Pillet fils aîné, rue des Grands Augustins, 5.

